

7-06-2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 2 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 9 6 6 8 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 9 6 6 8 6]

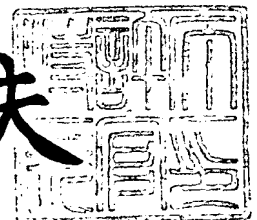
願 人 三 菱 重 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年 5 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 8 1 8 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 200301069
【提出日】 平成15年11月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01J 23/86
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内
 【氏名】 野島 繁
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内
 【氏名】 飯田 耕三
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内
 【氏名】 尾林 良昭
【発明者】
 【住所又は居所】 長崎県長崎市飽の浦町 1 番 1 号 三菱重工業株式会社 長崎造船所内
 【氏名】 清沢 正志
【発明者】
 【住所又は居所】 長崎県長崎市飽の浦町 1 番 1 号 三菱重工業株式会社 長崎造船所内
 【氏名】 出本 昌則
【特許出願人】
 【識別番号】 000006208
 【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100078499
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 光石 俊郎
 【電話番号】 03-3583-7058
【選任した代理人】
 【識別番号】 100074480
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 光石 忠敬
 【電話番号】 03-3583-7058
【選任した代理人】
 【識別番号】 100102945
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 田中 康幸
 【電話番号】 03-3583-7058
【選任した代理人】
 【識別番号】 100120673
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 松元 洋
 【電話番号】 03-3583-7058

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003-113535

【出願日】 平成15年 4月18日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 020318

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0201800

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

窒素酸化物を含む排ガスを脱硝するための窒素酸化物の除去用触媒において、銅酸化物、クロム酸化物、及び鉄酸化物のうちの少なくとも一種の酸化物を含み、さらに、チタン酸化物、タングステン酸化物、及びバナジウム酸化物を含むことを特徴とする窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項 2】

少なくとも NO_2 を含む排ガスを脱硝するための窒素酸化物の除去用触媒において、 NO_2 を NO に還元する成分として、銅酸化物、クロム酸化物、及び鉄酸化物のうちの少なくとも一種の酸化物を含み、 NO を N_2 に還元する成分として、チタン酸化物、タングステン酸化物、及びバナジウム酸化物を含むことを特徴とする窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項 3】

NO_2 を NO に還元する成分が、銅酸化物から成ることを特徴とする請求項 2 の窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項 4】

原子比で、チタン 100 に対して、タングステン 5～23、バナジウム 0.1～5、銅 5 以下となるように上記酸化物を各々含むことを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 の窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項 5】

NO_2 を NO に還元する成分が、クロム酸化物から成ることを特徴とする請求項 2 の窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項 6】

原子比で、チタン 100 に対して、タングステン 5～23、バナジウム 0.1～5、クロム 5 以下となるように上記酸化物を各々含むことを特徴とする請求項 2 又は請求項 5 の窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項 7】

NO_2 を NO に還元する成分が、鉄酸化物から成ることを特徴とする請求項 2 の窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項 8】

原子比で、チタン 100 に対して、タングステン 5～23、バナジウム 0.1～5、鉄 5 以下となるように上記酸化物を各々含むことを特徴とする請求項 2 又は請求項 7 の窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項 9】

請求項 2～8 のいずれかに記載された窒素酸化物の除去用触媒の触媒成型品であって、上記 NO を N_2 に還元する成分と、上記 NO_2 を NO に還元する成分とを混合して得られることを特徴とする触媒成型品。

【請求項 10】

請求項 2～8 のいずれかに記載された窒素酸化物の除去用触媒の触媒成型品であって、上記 NO を N_2 に還元する成分に、上記 NO_2 を NO に還元する成分を担持させ、しかる後成型して成ることを特徴とする触媒成型品。

【請求項 11】

請求項 2～8 のいずれかに記載された窒素酸化物の除去用触媒の触媒成型品であって、上記 NO を N_2 に還元する成分を用いて成型した成型品に、上記 NO_2 を NO に還元する成分を担持させて成ることを特徴とする触媒成型品。

【請求項 12】

請求項 1～8 のいずれかに記載された窒素酸化物の除去用触媒を用いた排ガス処理方法。

【請求項 13】

処理される排ガス中の NO_2/NO 比率が 1 以上であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載された窒素酸化物の除去用触媒を用いた排ガス処理方法。

【請求項 14】

処理される排ガス中の O_2 濃度が6 vol %以上であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載された窒素酸化物の除去用触媒を用いた排ガス処理方法。

【請求項 15】

請求項1に記載の窒素酸化物の除去用触媒において、更に、モリブデン酸化物を含むことを特徴とする窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項 16】

請求項2に記載の窒素酸化物の除去用触媒において、 NO を N_2 に還元する成分として、モリブデン酸化物を含むことを特徴とする窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項 17】

排ガス中の窒素酸化物をアンモニアの存在下で還元除去する窒素酸化物の除去用触媒において、二酸化窒素の除去に高活性な第1触媒を排ガスの流通方向の上流に配置し、一酸化窒素の除去に高活性な第2触媒を排ガスの流通方向における前記第1触媒の後流側に配置したことを特徴とする窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項 18】

排ガス中の窒素酸化物をアンモニアの存在下で還元除去する窒素酸化物の除去用触媒において、二酸化窒素の除去に高活性な第1触媒を排ガスの流通方向の上流に配置し、一酸化窒素の除去に高活性な第2触媒を排ガスの流通方向における前記第1触媒の後流側に配置し、

第2触媒は、第1成分としてチタン酸化物、第2成分としてバナジウム酸化物、タングステン酸化物、モリブデン酸化物の少なくとも1種以上を含有する触媒が適用され、

第1触媒は、第3成分として銅酸化物、クロム酸化物の少なくとも1種以上が前記第2触媒に含有する触媒が適用される

ことを特徴とする窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項 19】

排ガス中の窒素酸化物をアンモニアの存在下で還元除去する窒素酸化物の除去用触媒において、

第1成分としてチタン酸化物、第2成分としてバナジウム酸化物及びタングステン酸化物を含有する触媒で構成される第2触媒と、

第3成分として銅酸化物、クロム酸化物の複合酸化物が前記第2触媒に含有する触媒で構成される第1触媒と

を組み合わせ配置される

ことを特徴とする窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項 20】

排ガス中の窒素酸化物をアンモニアの存在下で還元除去する窒素酸化物の除去用触媒において、

第1成分としてチタン酸化物、第2成分としてバナジウム酸化物及びタングステン酸化物を含有する触媒で構成される第2触媒と、

第3成分として銅酸化物、クロム酸化物の複合酸化物が前記第2触媒に含有する触媒で構成される第1触媒と

を組み合わせ、

前記第1触媒を排ガスの流通方向の上流に配置すると共に前記第2触媒を排ガスの流通方向における前記第1触媒の後流側に配置した

ことを特徴とする窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項 21】

請求項20に記載の窒素酸化物の除去用触媒において、

前記第2触媒の第2成分として、モリブデン酸化物を含有させた

ことを特徴とする窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項 22】

排ガス中の窒素酸化物をアンモニアの存在下で還元除去する窒素酸化物の除去用触媒において、

第1成分としてチタン酸化物、第2成分としてバナジウム酸化物、タングステン酸化物、モリブデン酸化物の少なくとも1種以上を含有する触媒で構成される第2触媒と、
第3成分として銅酸化物、クロム酸化物の少なくとも1種以上が前記第2触媒に含有する触媒で構成される第1触媒と

を組み合わせ配置される

ことを特徴とする窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項 23】

請求項17もしくは請求項18もしくは請求項20もしくは請求項21のいずれか一項に記載の窒素酸化物の除去用触媒において、

排ガスの流通方向の触媒流路長の前流の少なくとも1/4以上から4/4未満が第2触媒で構成され、

排ガスの流通方向の触媒流路長の後流が第1触媒で構成される

ことを特徴とする窒素酸化物の除去用触媒。

【請求項 24】

請求項15～237のいずれかに記載された窒素酸化物の除去触媒を用いた排ガス処理方法。

【請求項 25】

空気を圧縮する圧縮機と、

圧縮機で圧縮された圧縮空気及び燃料を燃焼する燃焼手段と、

燃焼手段からの燃焼ガスを膨張して出力を得ることで発電を行なうガスタービンと、

ガスタービンの排気を送られて蒸気を発生させると共に、請求項17乃至請求項23のいずれか一項に記載の窒素酸化物の除去用触媒が配される排熱回収ボイラと、

排熱回収ボイラで発生した蒸気を膨張して出力を得ることで発電を行う蒸気タービンと

、
蒸気タービンの排気蒸気を凝縮する復水手段と、

復水手段で凝縮された復水を排熱回収ボイラに供給する供給手段と

を備えたことを特徴とする複合発電設備。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒素酸化物の除去用触媒、触媒成型品、排ガス処理方法及び複合発電設備

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に NO_2 の含有割合の高い窒素酸化物に対して好適な除去用触媒、触媒成型品、及び排ガス処理方法に関する。

また、本発明は、特に NO_2 の含有割合の高い窒素酸化物に対して好適な除去用触媒を排ガス系統に備えた複合発電設備に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、ボイラ等の排ガス中に含まれている窒素酸化物は、窒素酸化物の中で、 NO が体積割合で80～90%を占めている。このような排ガスを対象とする脱硝方法としては、例えば、チタン（Ti）、タングステン（W）、バナジウム（V）を主活性成分とする触媒を使用したものがある。該脱硝方法では、係る触媒に排ガスを通じ、アンモニアを添加して脱硝処理を行うようにしている。

【0003】

ところが、最近の各種排ガスの中では、負荷変動が大きなガスタービン、ディーゼルエンジン、ガスエンジン、さらに硝酸プラント等の化学プラントの排ガスでは、 NO より NO_2 の割合が大きい場合がある。このように NO_2 の割合が大きい条件、特に排ガス中の NO_2/NO 比率が1以上の条件では、上記触媒の機能が不十分となる問題が生じている。

【0004】

ここで、本願出願人の出願に係る特開平1-151940号公報（特許文献1）に係る窒素酸化物の除去用触媒は、 NO_2 の分解を担うものとして開発された。しかし、この触媒は、銅とクロムの複合酸化物を用いることとしており、これらの合成が困難であると共に、性能面で再現性を発現させることが難しかった。

【0005】

即ち、大気汚染の観点から、ボイラや各種燃焼炉から発生する窒素酸化物の除去方法として、アンモニアを還元剤に用い、触媒によって接触的に窒素と水に分解するアンモニア接触還元方式が最も経済的かつ効率的な方法として工業化されており、現在ではこの方式を採用した数多くのプラントが稼動している。

【0006】

この方法に用いる触媒としては、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化鉄などを酸化チタンあるいは酸化アルミニウムに担持している。重油や石炭燃焼排ガスのような硫黄酸化物を含有する排ガス処理には、硫黄酸化物に対する耐被毒性の点から酸化チタンを担体とした触媒の方が優れているため、現在では酸化チタン-酸化バナジウム-酸化タングステン触媒が高性能且つ耐久性に優れていることから、数多くの実機プラントで NO_x 除去用触媒（以下脱硝触媒と記す）として採用されている。

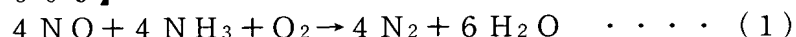
【0007】

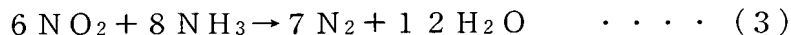
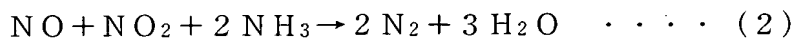
発電用ボイラ、ガスタービンあるいはガスタービンコンバインドサイクルでは、発電量変化に対応した負荷変動運転が日常的に行われている。高負荷時には排ガス中の NO_x はほとんど NO として存在しているので支障はないが、低負荷時には排ガス中の NO_x はほとんど NO_2 として存在する。このため、脱硝触媒を用いた脱硝装置での NO_x 除去効率の低下により、煙突出口ガス中の NO_2 濃度が高くなることに起因する煙色問題が多々発生する虞があった。

【0008】

そこで本発明者らは、酸化チタン-酸化バナジウム-酸化タングステン触媒について、以下の（1）式の NO と NH_3 の反応、（2）式の NO_2/NO 混合ガスと NH_3 の反応、及び（3）式の NO_2 と NH_3 の反応について実験解析した。

【0009】



**【0010】**

その結果、従来の酸化チタン-酸化バナジウム-酸化タングステン触媒（以下触媒Aと記す）は NO_2/NO モル比が1以上あるいは NO_2 単独の場合に NO_x 除去効率が著しく低下することを明らかにした。これに代わる脱硝触媒として酸化チタン-酸化バナジウム-酸化タングステン-酸化銅・酸化クロム複合酸化物（以下触媒Bと記す）が有効であることを見出した（特許文献1）。

【0011】

ガスタービンあるいはガスタービンコンバインドサイクルは、負荷変動に対応する NO_2/NO モル比が比較的激しく変動し、高負荷時は大部分が NO で NO_2 が僅かであるのに対し、低負荷時は逆に NO_2 が増加して NO が僅かとなる。

【0012】

従来仕様の触媒Aは NO 濃度が高く NO_2 濃度が低い場合には、高い NO_x 除去率を示すが、 NO_2 濃度が高く NO 濃度が低い場合には NO_x 除去率が低下するため、脱硝装置の設計に当っては、 NO_2/NO 比が大きい場合の NO_x 除去率を想定するため触媒量が増加し、経済的に不利になる。

【0013】

また、触媒Bは NO_2/NO 比の変動に関係なく高い NO_x 除去率を示すが、従来触媒Aに比べ高価であり、従来触媒Aを廃棄して新たに触媒Bに取り替えることは経済的に不利になるので何らかの改善策が求められている。

【0014】

また、既に従来仕様の触媒Aで触媒性能低下もほとんど認められずに、順調に稼動しており、さらに継続使用が可能な場合には、既存の脱硝触媒を極力活用しながら、低負荷時の NO_2 濃度増加に伴う排出 NO_x 濃度増の警報発生抑制対策が要求されるようになった。

【0015】

【特許文献1】特開平1-151940号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0016】**

本発明は、上記した問題点に鑑みてなされたもので、 NO_2 の割合が大きい排ガス、特に排ガス中の NO_2/NO 比率が1以上の条件であっても十分な脱硝性能、すなわち窒素酸化物の高い除去率を維持することができる窒素酸化物の除去用触媒、触媒成型品、及び排ガス処理方法を提供することを目的とする。

【0017】

また本発明は、従来の排ガス中の窒素酸化物除去方法の欠点を解消し、特に排ガス中の NO 濃度と NO_2 濃度変動に左右されることなく、常に高い NO_x 除去性能を維持することを可能にした窒素酸化物の除去用触媒、触媒成型品、及び排ガス処理方法を提供することを目的とする。

【0018】

また本発明は、窒素酸化物の高い除去率を維持することができる排ガス処理系を有する複合発電設備を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0019】**

本発明者らは、鋭意検討した結果、銅（Cu）酸化物、クロム（Cr）酸化物、鉄（Fe）酸化物が少なくとも一種含まれていれば、 NO_2 の割合が大きい排ガスであっても十分な脱硝性能を得られることを突き止めた。

【0020】

すなわち、上記目的を達成するため、本発明は、 NO_2 の含有割合の高い窒素酸化物を含む排ガスを脱硝するための窒素酸化物の除去用触媒において、銅酸化物、クロム酸化物

、及び鉄酸化物のうちの少なくとも一種の酸化物を含み、さらに、チタン酸化物、タングステン酸化物、及びバナジウム酸化物を含むことを特徴とする。

【0021】

本発明は、その別の形態で、 NO_2 の含有割合の高い窒素酸化物を含む排ガスを脱硝するための窒素酸化物の除去用触媒において、 NO_2 を NO に還元する成分として、銅酸化物、クロム酸化物、及び鉄酸化物のうちの少なくとも一種の酸化物を含み、 NO を N_2 に還元する成分として、チタン酸化物、タングステン酸化物、及びバナジウム酸化物を含むことを特徴とする。

【0022】

上記 NO_2 を NO に還元する成分が、銅酸化物から成る場合、窒素酸化物の除去用触媒は、原子比で、チタン100に対して、タングステン5～23、バナジウム0.1～5、銅5以下となるように上記酸化物を各々含むことが好適である。

【0023】

上記 NO_2 を NO に還元する成分が、クロム酸化物から成る場合、窒素酸化物の除去用触媒は、原子比で、チタン100に対して、タングステン5～23、バナジウム0.1～5、クロム5以下となるように上記酸化物を各々含むことが好適である。

【0024】

上記 NO_2 を NO に還元する成分が、鉄酸化物から成る場合、窒素酸化物の除去用触媒は、原子比で、チタン100に対して、タングステン5～23、バナジウム0.1～5、鉄5以下となるように上記酸化物を各々含むことが好適である。

【0025】

本発明は、別の側面で窒素酸化物の除去用触媒の触媒成型品であり、該触媒成型品は、上記 NO を N_2 に還元する成分と、上記 NO_2 を NO に還元する成分とを混合して得ることができる。

【0026】

係る除去用触媒の触媒成型品は、上記 NO を N_2 に還元する成分を用いて成型した成型品に、上記 NO_2 を NO に還元する成分を担持させても製造することができる。係る除去用触媒の触媒成型品は、成型前の上記 NO を N_2 に還元する成分に、上記 NO_2 を NO に還元する成分を担持させ、しかる後成型しても製造することができる。

【0027】

本発明は、さらに別の側面で、上記窒素酸化物の除去用触媒を用いた排ガス処理方法である。係る排ガス処理方法では、一般的に、処理される排ガス中の NO_2/NO 比率が1以上である。また、処理される排ガス中の O_2 濃度は、一般的に、6vol%以上である。

【0028】

また、本発明は、窒素酸化物の除去用触媒において、更に、モリブデン酸化物を含むことを特徴とする。また、窒素酸化物の除去用触媒において、 NO を N_2 に還元する成分として、モリブデン酸化物を含むことを特徴とする。

【0029】

また、本発明者らは既設の脱硝装置に充填され、触媒性能低下もほとんど認められないで順調に稼動している従来仕様の触媒Aを極力活用しながら、排ガス中の NO_2 濃度が高くなっても常に高い NO_x 除去性能を維持する排ガス中の窒素酸化物除去方法について鋭意検討を重ねた結果、従来仕様の触媒Aと NO_2/NO モル比が1.0以上に偏っても（ NO_2 濃度が高くなる）、高い NO_x 除去性能が得られる触媒Bとを組み合わせることによって、高負荷時の NO リッチ状態から低負荷時の NO_2 リッチ状態の幅広い NO_x 濃度に適用可能になることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0030】

すなわち、上記目的を達成するための窒素酸化物の除去用触媒の構成は、排ガス中の窒素酸化物をアンモニアの存在下で還元除去する窒素酸化物の除去用触媒において、二酸化窒素の除去に高活性な第1触媒（触媒B）を排ガスの流通方向の上流に配置し、一酸化窒

素の除去に高活性な第 2 触媒（触媒 A）を排ガスの流通方向における前記第 1 触媒（触媒 B）の後流側に配置したことを特徴とする。

【0031】

また、上記目的を達成するための窒素酸化物の除去用触媒の構成は、排ガス中の窒素酸化物をアンモニアの存在下で還元除去する窒素酸化物の除去用触媒において、二酸化窒素の除去に高活性な第 1 触媒（触媒 B）を排ガスの流通方向の上流に配置し、一酸化窒素の除去に高活性な第 2 触媒（触媒 A）を排ガスの流通方向における前記第 1 触媒（触媒 B）の後流側に配置し、第 2 触媒（触媒 A）は、第 1 成分としてチタン酸化物、第 2 成分としてバナジウム酸化物、タンゲステン酸化物、モリブデン酸化物の少なくとも 1 種以上を含有する触媒が適用され、第 1 触媒（触媒 B）は、第 3 成分として銅酸化物、クロム酸化物の少なくとも 1 種以上が前記第 2 触媒（触媒 A）に含有する触媒が適用されることを特徴とする。

【0032】

また、上記目的を達成するための窒素酸化物の除去用触媒の構成は、排ガス中の窒素酸化物をアンモニアの存在下で還元除去する窒素酸化物の除去用触媒において、第 1 成分としてチタン酸化物、第 2 成分としてバナジウム酸化物及びタンゲステン酸化物を含有する触媒で構成される第 2 触媒（触媒 A）と、第 3 成分として銅酸化物、クロム酸化物の複合酸化物が前記第 2 触媒（触媒 A）に含有する触媒で構成される第 1 触媒（触媒 B）とを組み合わせ配置されることを特徴とする。

【0033】

また、上記目的を達成するための窒素酸化物の除去用触媒の構成は、排ガス中の窒素酸化物をアンモニアの存在下で還元除去する窒素酸化物の除去用触媒において、第 1 成分としてチタン酸化物、第 2 成分としてバナジウム酸化物及びタンゲステン酸化物を含有する触媒で構成される第 2 触媒（触媒 A）と、第 3 成分として銅酸化物、クロム酸化物の複合酸化物が前記第 2 触媒（触媒 A）に含有する触媒で構成される第 1 触媒（触媒 B）とを組み合わせ、前記第 1 触媒（触媒 B）を排ガスの流通方向の上流に配置すると共に前記第 2 触媒（触媒 A）を排ガスの流通方向における前記第 1 触媒（触媒 B）の後流側に配置したことを特徴とする。

【0034】

そして、前記第 2 触媒（触媒 A）の第 2 成分として、モリブデン酸化物を含有させたことを特徴とする。

【0035】

また、上記目的を達成するための窒素酸化物の除去用触媒の構成は、排ガス中の窒素酸化物をアンモニアの存在下で還元除去する窒素酸化物の除去用触媒において、第 1 成分としてチタン酸化物、第 2 成分としてバナジウム酸化物、タンゲステン酸化物、モリブデン酸化物の少なくとも 1 種以上を含有する触媒で構成される第 2 触媒（触媒 A）と、第 3 成分として銅酸化物、クロム酸化物の少なくとも 1 種以上が前記第 2 触媒（触媒 A）に含有する触媒で構成される第 1 触媒（触媒 B）とを組み合わせ配置されることを特徴とする。

【0036】

そして、排ガスの流通方向の触媒流路長の前流の少なくとも 1/4 以上から 4/4 未満を第 2 触媒（触媒 A）で構成し、前記第 2 触媒の後流を第 1 触媒（触媒 B）で構成したことを特徴とする。

【0037】

そして、本発明では、 NO_2 を含む排ガスをアンモニアの存在下で脱硝する排ガス処理方法において、銅酸化物、クロム酸化物の少なくとも 1 種以上の酸化物で NO_2 を NO に還元し、バナジウム酸化物、タンゲステン酸化物、モリブデン酸化物の少なくとも 1 種以上の酸化物及びチタン酸化物により NO を N_2 に還元することを特徴とする。そして、本発明は、上記窒素酸化物の除去用触媒を用いた排ガス処理方法である。

【0038】

上記目的を達成するための複合発電設備の構成は、空気を圧縮する圧縮機と、圧縮機で圧縮された圧縮空気及び燃料を燃焼する燃焼手段と、燃焼手段からの燃焼ガスを膨張して出力を得ることで発電を行なうガスタービンと、ガスタービンの排気を送られて蒸気を発生させると共に、請求項 17 乃至請求項 23 のいずれか一項に記載の窒素酸化物の除去用触媒が配される排熱回収ボイラと、排熱回収ボイラで発生した蒸気を膨張して出力を得ることで発電を行う蒸気タービンと、蒸気タービンの排気蒸気を凝縮する復水手段と、

復水手段で凝縮された復水を排熱回収ボイラに供給する供給手段とを備えたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0039】

上記したところから明らかなように、本発明によれば、 NO_2 の割合が大きい排ガス、特に排ガス中の NO_2/NO 比率が1以上の条件であっても十分な脱硝性能、すなわち窒素酸化物の高い除去率を維持することができる窒素酸化物の除去用触媒、触媒成型品、及び排ガス処理方法が提供される。

【0040】

本発明の窒素酸化物の除去用触媒及び排ガス処理方法は、 NO_2 除去性能に優れる触媒 B と NO 除去性能に優れる従来仕様の触媒 A とを組み合わせ配置するものであり、負荷変動で NO 濃度と NO_2 濃度が大きく変動する排ガスにおいて、全ての負荷に対して高い NO_x 除去性能を維持することが可能である。また、既設の脱硝装置に充填されて、触媒性能低下もほとんど認められずに、順調に稼動しており、さらに継続使用が可能な場合には、既存の脱硝触媒を抜き出して、銅とクロムの複合酸化物を含浸担持して後に再充填することで、既存の脱硝触媒の再利用が可能となり、資源の有効利用が図れより経済的な窒素酸化物の除去用触媒及び排ガス処理方法となる。

【0041】

また、 NO_2 除去性能に優れる触媒 B と NO 除去性能に優れる従来仕様の触媒 A とを組み合わせ配置するものであり、負荷変動で NO 濃度と NO_2 濃度が大きく変動する排ガスにおいて、全ての負荷に対して高い NO_x 除去性能を維持することが可能な排ガス処理系を備えた複合発電設備となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0042】

以下に、本発明に係る窒素酸化物の除去用触媒、触媒成型品、及び排ガス処理方法の実施の形態を詳細に説明する。

本発明に係る窒素酸化物の除去用触媒は、 NO_2 の含有割合の高い窒素酸化物を含む排ガスを脱硝するために用いられる。特に、 NO_2/NO 比率が1以上の排ガスを処理するために好適である。また、 O_2 濃度が6 vol %以上の排ガスを処理するために好適である。

【0043】

本発明に係る窒素酸化物の除去用触媒は、 NO_2 を NO に還元する成分として、銅酸化物、クロム酸化物、及び鉄酸化物のうちの少なくとも一種の酸化物を含む。

銅酸化物の由来する銅源としては、硫酸銅、硝酸銅等を挙げることができる。クロムの由来するクロム源としては、硫酸クロム、硝酸クロム、クロム酸、重クロム酸アンモニウム等を挙げることができる。また、鉄酸化物の由来する鉄源としては、硝酸鉄、塩化鉄、硫化鉄等を挙げることができる。これらの原料から、後述する実施例のような触媒調製用のスラリー、水溶液等を調製することができる。

【0044】

銅酸化物、クロム酸化物、及び鉄酸化物は、少なくとも一種で足りる。すなわち、1種あれば、 NO_2 の含有割合の高い窒素酸化物であっても、十分高い除去率を達成することができる。すなわち、調製の困難な複合酸化物を使用する必要はない。もっとも、諸条件が許す場合には、これらの酸化物のうち2種を含むことも、また、3種全てを含むこともできる。

【0045】

また、本発明に係る窒素酸化物の除去用触媒は、NOをN₂に還元する成分として、チタン酸化物、タングステン酸化物、及びバナジウム酸化物を含む。

チタン酸化物の由来するチタン源としては、塩化チタン、硫酸チタン等の無機性チタン化合物、及び修酸チタン、テトラアルコキシチタン等の有機性チタン化合物等を挙げることができる。バナジウム酸化物の由来するバナジウム源としては、バナジウムの酸化物、硫酸バナジル、修酸バナジル、メタバナジン酸アンモニウム等を挙げることができる。タングステン酸化物の由来するタングステン源としては、パラタングステン酸アンモニウム、メタタングステン酸アンモニウム等を挙げることができる。これらの原料から、後述する実施例のような触媒調製用のスラリー、水溶液等を調製することができる。

【0046】

さらに、以上のようなスラリー、水溶液等を調製して成型するにあたり、触媒の成型性や強度を向上させる目的でモンモリロナイト、酸性白土、ベントナイト、カオリン、ハロイサイト、セリサイトなどの粘土系無機物質や、グラスウール、グラスファイバー、ロックウール、カオウールなどの無機繊維状物質を添加することもできる。また、酢酸セルロース等の有機バインダー等も添加することができる。ただし、触媒活性の点から、上記触媒活性を担う酸化物に対して、これらの添加物に由来する成分の含有割合は、完成触媒成型品の総量中30wt%以下であることが好ましい。

【0047】

本発明に係る窒素酸化物の除去用触媒を用いて触媒成型品を得るためには、以下のような手法を採用することができる。一方法として、NOをN₂に還元する成分を含むスラリー、水溶液等と、NO₂をNOに還元する成分を含むスラリー、水溶液等とを調製する工程、さらに、これらの成分を混合する工程を経て触媒成型品を得ることができる。

【0048】

例えば、前記したチタン源から、ペースト状の水酸化チタン等のペースト状のチタン化合物を得る。これにタングステン源、バナジウム源から調製した適切な水溶液、例えば、パラタングステン酸アンモニウムのメチルアミン水溶液、メタバナジン酸アンモニウムのメチルアミン水溶液を調製する。その後、これらを、目的とする原子比となる割合で加え、混練する。得られた混練物を乾燥、焼成し、チタン酸化物、タングステン酸化物、及びバナジウム酸化物を含む酸化物の焼成体を得る。

なお、乾燥後、焼成する操作は、一般的に、蒸発固化の一形態である。

【0049】

さらに、上記したクロム源、銅源、鉄源から少なくとも一の水溶液を調製し、アンモニア水を滴下してpHを調整し、少なくとも一のスラリーを得る、といった工程によって少なくとも一のスラリーを得る。

【0050】

そして、先の焼成体を粉碎した粉碎物と、上記スラリーのうちの少なくとも一とを混合し、混練する。これを例えばハニカム成型し、乾燥後、焼成してハニカム触媒を得る。なお、混練する際又はした後にさらにグラスファイバー、有機バインダー等の添加物を加えることもできる。

【0051】

成型体としては、このようなハニカム構造のものが代表的であるが、これに限定されるものではない。

【0052】

また、上記NOをN₂に還元する成分を用いて成型した成型品に、上記NO₂をNOに還元する成分を担持させて触媒成型品を製造することができる。いわゆる2層構造型のものとして成型することができる。

【0053】

NOをN₂に還元する成分を用いて成型するとは、このような触媒成分の原料となる成分を含むスラリー、水溶液を調製し、これを押出成型し、所定構造としたものを蒸発乾固

(例えば、乾燥、焼成) すること等を例示することができる。この場合も、押出成型によるハニカム構造を採用することができる。例えば、前記したチタン源から、ペースト状の水酸化チタン等のペースト状のチタン化合物を得る。これにタングステン源、バナジウム源から調製した適切な水溶液、例えば、パラタングステン酸アンモニウムのメチルアミン水溶液、メタバナジン酸アンモニウムのメチルアミン水溶液を調製する。その後、これらを、目的とする原子比となる割合で加え、混練する。混練物を押出成型し、ハニカム構造としたものを、乾燥し、焼成しハニカム成型体を得る。なお、混練する際又はした後にさらにグラスファイバー、有機バインダー等の添加物を加えることもできる。また、シリカゾルのような添加物は、ペースト状水酸化ナトリウムに添加することができる。

【0054】

NO_2 を NO に還元する成分を担持するとは、このような触媒成分の原料となる成分を含むスラリー、水溶液を調製し、これを上記成型体に塗布 (含浸) し乾燥すること等を例示することができる。例えば、上記したクロム源、銅源、鉄源から少なくとも一の水溶液を調製し、このような水溶液の少なくとも一を成型体に含浸し、乾燥することによっても触媒成型品を得ることができる。

【0055】

銅酸化物を、 NO_2 を NO に還元する成分として含む場合、完成した触媒成型品中で、原子比で、チタン 100 に対して、タングステン 5～23、バナジウム 0.1～5、銅 5 以下となるように上記酸化物を各々含むことが好適である。

【0056】

クロム酸化物を、 NO_2 を NO に還元する成分として含む場合、完成した触媒成型品中で、原子比で、チタン 100 に対して、タングステン 5～23、バナジウム 0.1～5、クロム 5 以下となるように上記酸化物を各々含むことが好適である。

【0057】

鉄酸化物を、 NO_2 を NO に還元する成分として含む場合、完成した触媒成型品中で、原子比で、チタン 100 に対して、タングステン 5～23、バナジウム 0.1～5、鉄 5 以下となるように上記酸化物を各々含むことが好適である。

【0058】

なお、銅酸化物、クロム酸化物、鉄酸化物を全て含む場合には、完成した触媒成型品中で、原子比で、チタン 100 に対して、タングステン 5～23、バナジウム 0.1～5、銅・クロム・鉄が総計で 0.1～15 となるように上記酸化物を各々含むことが好適である。

【0059】

本発明に係る排ガス処理方法では、上記の銅酸化物、クロム酸化物、及び鉄酸化物は、以下の反応式によって、 NO_2 を NO に還元する。



排ガスに添加されるアンモニアによっても以下のように NO_2 を還元する。

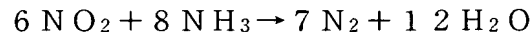


そして、チタン酸化物、タングステン酸化物、及びバナジウム酸化物が、以下のように、排ガスに添加するアンモニアによって、 NO を N_2 に還元する。

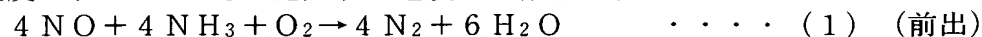


【0060】

本発明に係る排ガス処理方法では、上記の銅酸化物、クロム酸化物、及び鉄酸化物は、以下の反応式によって、 NO_2 を N_2 に還元する反応も起こる。



また、チタン酸化物、タングステン酸化物、及びバナジウム酸化物も同様に反応するが、後者の反応速度は前者に比べ非常に遅い。これに対し、前者の NO_2 を NO に還元する反応速度は、 NO を N_2 に還元する速度に匹敵する。



【0061】

なお、触媒成型品をハニカム状に成型し、その貫通孔部分に排ガスを通じるのが、触媒の構造強度、脱硝効率の観点で優れている。通じる排ガス温度は、 $230 \sim 430^{\circ}\text{C}$ が好適である。反応時間は、触媒の単位立方メートル当り毎時 $1,000 \sim 100,000 \text{ Nm}^3$ の範囲が選ばれる。反応圧力は大気圧、減圧、加圧のいずれでも行い得るので特に制限はない。また、処理対象となる排ガスは、ガスタービン、ディーゼルエンジン、及びガスエンジンからの排ガスを例示することができる。

【0062】

上記の第2触媒としての触媒A（酸化チタン－酸化バナジウム－酸化タングステン）を調製するには、チタン源としては塩化チタン、硫酸チタンなどの無機性チタン化合物および蓚酸チタン、テトラアルコキシチタンなどの有機性チタン化合物などから選ぶことができる。バナジウム源としてはバナジウムの酸化物、硫酸バナジル、蓚酸バナジル、メタバナジン酸アンモニウムなどから、タングステン源としてはパラタングステン酸アンモニウム、メタタングステン酸アンモニウムなどから選ぶことができる。

【0063】

さらに触媒の成形性や強度を向上させる目的で、モンモリロナイト、酸性白土、ベントナイト、カオリン、ハロイサイト、セリサイトなどの粘土系無機物質や、グラスウール、グラスファイバー、ロックウール、カオウールなどの無機繊維状物質を担体主成分に対して $30 \text{ wt} \%$ 以下添加するのが好ましい。触媒形状としては粒状、ハニカム状のいずれでも良く、粒状では担体成分の酸化チタンと触媒成分の酸化バナジウム－酸化タングステンを混練して成形する混練法、担体を成形後に触媒成分を含浸担持する含浸法のいずれでも良い。

【0064】

ハニカム状ではコーゼライト、ムライト、シリカなどの耐熱性ハニカム基材に前述の担体成分と触媒成分を混合スラリー化してコート担持するコート型、前述の担体成分と触媒成分を均一混合してハニカム構造に押出し成形するソリッド型のいずれでも良い。一般的にバナジウム酸化物、タングステン酸化物は重量比でチタン酸化物1に対し、それぞれ $0.001 \sim 0.1$ 、 $0.01 \sim 0.2$ が経済的にも性能的にも最適である。

【0065】

第1触媒としての触媒B（酸化チタン－酸化バナジウム－酸化タングステン－酸化銅・酸化クロム複合酸化物）を調製するには、銅源としては硫酸銅、硝酸銅などから、クロム源としては硫酸クロム、硝酸クロム、クロム酸、重クロム酸アンモニウムなどから選ぶことができる。触媒Aと同様にそれぞれの原料を混合して造粒・成形しても良いが、前述の触媒Aに銅源とクロム源の含有溶液を含浸担持する方法が一般的である。銅化合物とクロム化合物の複合酸化物の配合割合は酸化物換算の重量比で酸化チタン1に対して $0.002 \sim 0.2$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.1$ の範囲が良い。触媒Bは新たに調製しても良いが、脱硝装置で長時間使用された触媒Aが触媒性能低下もほとんど認められず、継続使用が可能な場合には、それを取り出して、銅源とクロム源の含有溶液を含浸担持焼成して後に再充填する方が、資源の有効利用と経済性の観点からも好ましい。

【0066】

全て触媒Bに置き換えるのは、触媒製造費用及び取替え費用の増加に繋がるので好ましくなく、本発明の NO_2 除去性能に優れている触媒Bの後流側に触媒Aを配置することで実用上十分な効果が得られる。通常触媒Aと触媒Bは $1/2$ ずつ配置されるが、 NO_2 濃度の増減に応じて触媒Bを $1/4$ 以上 $1/4$ 未満の範囲で増減しても良い（前流側 $1/4$ のみを触媒Bにしても効果が得られる）。

【実施例】

【0067】

実施例1（触媒の調製）

ハニカム触媒1

TiO_2 換算濃度 15% の TiOSO_4 水溶液 1500 g を 20°C 以下に冷却し、 15% アンモニア水を徐々に加えて、 pH を8にて中和した。生成した水酸化チタン沈殿物を水

洗濾過し、ペースト状水酸化チタン 1 を得た。このペースト状水酸化チタンにパラタングステン酸アンモニウムとメタバナジン酸アンモニウムのメチルアミン水溶液を ($Ti:W:V=100:9:3$ (原子比)) の割合にて加えて、十分混練り攪拌した。この混練物を乾燥後、 $500^{\circ}C$ で 5 時間焼成後、 $TiO_2 \cdot WO_3 \cdot V_2O_5$ 酸化物 1 を得た。

【0068】

尚、酸化モリブデンを含有させることも可能である。

【0069】

また、別に重クロム酸アンモニウム ($(NH_4)_2Cr_2O_7$) と硝酸銅 ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) と硝酸鉄 ($Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) の水溶液にアンモニア水を滴下して攪拌を行い、 $pH=7$ の一定となるように沈殿形成を行って、スラリー溶液 1 を得た。

次に、上記酸化物 1 の粉碎物とスラリー溶液 1 を濾過したケーキ 1 をニーダにて混練り混合を行った。これにより混練物 1 を得た。なお、この場合のケーキ 1 の組成は酸化物 1 の Ti に対して $Ti:Cr:Cu:Fe=100:3:2:1$ である。混練物 1 にグラスファイバーと有機バインダ (酢酸セルロース) と水を添加して混練を行い、ハニカム成型機にて 5 mm ピッチ、壁厚 1.0 mm のハニカム成型を行った。なお、混練物 1、グラスファイバー、有機バインダー、水の含有量は混練物 1 に対して、 $100:2:3:25$ (重量比) とした。このハニカム成型体を乾燥後、 $500^{\circ}C$ で 3 時間空気焼成を行い、ハニカム触媒 1 を得た。

【0070】

ハニカム触媒 2 ~ 9

上記ハニカム触媒 1 の調製法において、クロム、銅、鉄の添加量が異なる以下の組成のハニカム触媒 2 ~ 7 を調製した。なお、酸化物 1 は同様なものを用い、ハニカム成型法もハニカム触媒 1 と同様な方法を採用した。ただし、重クロム酸アンモニウム ($(NH_4)_2Cr_2O_7$)、硝酸銅 ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$)、及び硝酸鉄 ($Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) については、調製したハニカム触媒の各々に対応して、それらのうちの少なくとも一を使用した。例えば、ハニカム触媒 9 については、硝酸鉄のみを使用した。

【0071】

ハニカム触媒 2 : $Ti:Cr:Cu:Fe=100:4:3:2$

ハニカム触媒 3 : $Ti:Cr:Cu:Fe=100:3:2:0.3$

ハニカム触媒 4 : $Ti:Cr:Cu:Fe=100:2:0:1$

ハニカム触媒 5 : $Ti:Cr:Cu:Fe=100:2:2:0$

ハニカム触媒 6 : $Ti:Cr:Cu:Fe=100:0:2:2$

ハニカム触媒 7 : $Ti:Cr:Cu:Fe=100:4:0:0$

ハニカム触媒 8 : $Ti:Cr:Cu:Fe=100:0:4:0$

ハニカム触媒 9 : $Ti:Cr:Cu:Fe=100:0:0:3$

【0072】

ハニカム触媒 10 ~ 12

上記ハニカム触媒 1 の調製にあたって説明した、スラリー溶液 1 を作る工程において、アンモニアを添加せずにクロム、銅、鉄の沈殿物を生成せずに、金属水溶液を調製した。この水溶液を、直接に酸化物 1 の粉碎物に含浸法にて担持し担持物 1 とした。この担持物 1 をハニカム触媒 1 と同様な方法にてハニカム成型を行い、ハニカム触媒 10 とした。このハニカム触媒 10 はハニカム触媒 1 と同様な組成であり、同様な方法にて組成が異なるハニカム触媒 11 ~ 12 を調製した。ハニカム触媒 10 ~ 12 の組成を以下に示す。

【0073】

ハニカム触媒 10 : $Ti:Cr:Cu:Fe=100:3:2:1$

ハニカム触媒 11 : $Ti:Cr:Cu:Fe=100:4:3:2$

ハニカム触媒 12 : $Ti:Cr:Cu:Fe=100:3:2:0.2$

【0074】

ハニカム触媒 13

上記ハニカム触媒 1 と同様な方法で、 $TiO_2 \cdot WO_3 \cdot V_2O_5$ の酸化物を調製する際に

、ペースト状水酸化チタン 1 に対して、シリカゾル（スノーテックス O）を $T:Si = 100:10$ （原子比）の割合で添加し、ハニカム触媒 1 と同様な方法で、 $TiO_2 \cdot SiO_2 \cdot WO_3 \cdot V_2O_5$ 酸化物を調製した。さらに、ハニカム触媒 1 と同様な方法で、クロム、銅、鉄を添加して混練を行い、ハニカム触媒 1 と同様な方法でハニカム成型し、触媒化した。本触媒をハニカム触媒 13 とした。

【0075】

ハニカム触媒 1

上記ハニカム触媒 1 の調製法で、 $TiO_2 \cdot WO_3 \cdot V_2O_5$ の酸化物のみにおいて、クロム、銅、鉄を全く添加せずに、ハニカム触媒 1 と同様な方法でハニカム成型を行った。本触媒を比較ハニカム触媒 1 とした。

【0076】

実施例 2（脱硝性能試験）

実施例 1 で得たハニカム触媒 1 ～ 13、比較ハニカム触媒 1 を下記条件において脱硝性能試験を行なった。試験結果（脱硝率、 SO_2 酸化率）を表 1 に示す。

【0077】

触媒形状：5 cm × 5 cm × 100 cm ハニカム形状（体積 2.5 L）

ガス量：25 Nm³/h（GHSV 10,000 h⁻¹）

温度：280℃、350℃

ガス組成（1）：

NO：190 ppm、NO₂：10 ppm、NH₃：200 ppm、O₂：4%、
CO₂：12%、H₂O：10%、N₂ 残

ガス組成（2）：

NO：10 ppm、NO₂：190 ppm、NH₃：240 ppm、O₂：4%、
CO₂：12%、H₂O：10%、N₂ 残

【0078】

【表 1】

ハニカム 触媒番号	触媒		ガス組織(1)		ガス組織(2)	
	組織	助触媒担持法	280°C	350°C	280°C	350°C
1	Ti、W、V、Cr、 Cu、Fe	混錬法	83	92	79	83
2	Ti、W、V、Cr、 Cu、Fe	混錬法	82	89	78	84
3	Ti、W、V、Cr、 Cu、Fe	混錬法	82	90	78	82
4	Ti、W、V、Cr、 Fe	混錬法	81	91	75	82
5	Ti、W、V、Cr、 Cu	混錬法	78	90	75	84
6	Ti、W、V、Cu、 Fe	混錬法	79	90	72	83
7	Ti、W、V、Cr	混錬法	80	89	73	83
8	Ti、W、V、Cu	混錬法	81	89	72	82
9	Ti、W、V、Fe	混錬法	80	88	70	81
10	Ti、W、V、Cr、 Cu、Fe	含浸法	79	88	71	82
11	Ti、W、V、Cr、 Cu、Fe	含浸法	78	87	70	81
12	Ti、W、V、Cr、 Cu、Fe	含浸法	77	87	71	83
13	Ti、Si、W、V、 Cr、Cu、Fe	混錬法	81	88	70	84
比較1	Ti、W、V	無し	83	89	45	61

【0079】

上記試験結果より、本発明により基本脱硝成分（チタン、タングステン、バナジウム）に助触媒（クロム、銅、鉄のうち少なくとも1種）を添加することにより、ガス条件（2）のような高NO₂排ガス条件においても高い脱硝活性を有することを確認した。

【0080】

上記したところから明らかなように、NO₂の割合が大きい排ガス、特に排ガス中のN O₂/NO比率が1以上の条件であっても十分な脱硝性能、すなわち窒素酸化物の高い除去率を維持することができる窒素酸化物の除去用触媒、触媒成型品、及び排ガス処理方法が提供される。

【0081】

実施例 3

（触媒の調製）

液化天然ガスを燃料とするガスタービンコンバインドサイクルの脱硝装置で約94, 000時間経過したハニカム触媒（ピッチ4. 2mm、壁厚0. 78mm）を採取した。これを第2触媒として触媒Aとする。触媒Aは重量比でTiO₂:V₂O₆:WO₃=1:0. 05:0. 08の組成を有する。

【0082】

次に硝酸クロム $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2\text{O}]$ と硝酸銅 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ を水に溶解した溶液を調製し、触媒 A の吸水率に見合う濃度に調整し、含浸、乾燥した後 500℃ で 3 時間焼成することにより、触媒 B を得た。触媒 B は重量比で $\text{TiO}_2 : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 : \text{CuO} : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 1 : 0.05 : 0.09 : 0.0059 : 0.0112$ の組成を有する。尚、酸化モリブデンを含有させることも可能である。

【0083】

(窒素酸化物除去試験)

上記により調製した触媒 A と第 1 触媒として触媒 B (いずれも断面 10 穴×11 穴、長さ 350 mm) を表 2 に示すように配置して、表 3 に示す試験条件にて NO_x 除去性能試験を実施した。

【0084】

まず入口 NO_x 濃度 ($\text{NO} : 60 \text{ ppm}$ 、 $\text{NO}_2 : 20 \text{ ppm}$) に対し、 $\text{NH}_3 / \text{NO}_x$ モル比が 1.04 となるように NH_3 を添加した。そして出口 NO_x 濃度が安定していることを確認後、 NO_2 濃度一定 (20 ppm) で NO 濃度を 60 ppm から 5 ppm に下げて、入口 NO_x 濃度を 25 ppm 程度とした。 NO 濃度の低下と同時に NH_3 添加量も下げて、 NH_3 濃度を 83 ppm から 29 ppm になるように NO 濃度および NH_3 濃度を 15 分間かけて徐々に調整した。この時の $\text{NH}_3 / \text{NO}_x$ モル比は 1.16 であり、低負荷を想定した NO_x 除去性能試験に相当する。

【0085】

入口及び出口の NO_x 濃度、 NO 濃度はケミルミネッセンス式の NO_x 分析計により測定した。入口 NH_3 濃度は計算値から求め、出口 NH_3 濃度は湿式分析により測定した。

【0086】

【表 2】

試験項目

Run	触媒配置	NO_x 濃度 (ppm)		NH_3 濃度 (ppm)	$\text{NH}_3 / \text{NO}_x$ モル比
		NO	NO_2		
1	→ 触媒 A → 触媒 A → 触媒 A → 触媒 A →	60 → 5	20	83 → 29	1.04 → 1.16
2	→ 触媒 A → 触媒 A → 触媒 B → 触媒 B →	60 → 5	20	83 → 29	1.04 → 1.16
3	→ 触媒 B → 触媒 B → 触媒 A → 触媒 A →	60 → 5	20	83 → 29	1.04 → 1.16
4	→ 触媒 B → 触媒 A → 触媒 A → 触媒 A →	60 → 5	20	83 → 29	1.04 → 1.16
5	→ 触媒 B → 触媒 B → 触媒 B → 触媒 B →	60 → 5	20	83 → 29	1.04 → 1.16

【0087】

【表 3】

試験条件

触媒形状	42.8mm×47.2mm×350mmL×4本
ガス量	20.37m ³ N/h
Ugs	2.80mN/sec
AV	9.6m ³ N/m ² ·h
ガス温度	260°C
ガス性状	NO _x 表2に示す。 NH ₃ 表2に示す。 O ₂ 15.8% CO ₂ 5% H ₂ O 5% N ₂ バランス

【0088】

入口NO_x濃度を高負荷時の80ppm(NO:60ppm、NO₂:20ppm)から低負荷時の25ppm(NO:5ppm、NO₂:20ppm)に下げた時の出口NO_x濃度及びNO濃度の挙動を図1に示すと共に、高負荷時の出口NO_x濃度とNO濃度並びに低負荷時(45分後の値)の出口NO_x濃度、NO濃度の測定結果を表4に示す。

【0089】

【表 4】

試験結果

Run	触媒配置	高負荷		低負荷	
		NO _x 濃度 (ppm)	NO濃度 (ppm)	NO _x 濃度 (ppm)	NO濃度 (ppm)
1	触媒A - 触媒A - 触媒A - 触媒A	0.2	0.2	9.6	<0.1
2	触媒A - 触媒A - 触媒B - 触媒B	0.6	0.6	7.2	1.9
3	触媒B - 触媒B - 触媒A - 触媒A	0.3	0.3	0.5	<0.1
4	触媒B - 触媒A - 触媒A - 触媒A	0.2	0.2	2.4	<0.1
5	触媒B - 触媒B - 触媒B - 触媒B	0.3	0.3	0.3	<0.1

【0090】

図1には本発明の窒素酸化物除去方法の効果を示す出口NO_x濃度の経時変化を示してある。Run1は全てが触媒A、Run2は触媒A(1/2量)の後流に触媒B(1/2量)、Run3は触媒B(1/2)の後流に触媒A(1/2量)、Run4は触媒B(1/4量)の後流に触媒A(3/4量)、Run5は全てが触媒Bを配置している。

【0091】

図1及び表4から次のことが明らかになった。

高負荷を想定した入口NO_x濃度80ppm(NO:60ppm、NO₂:20ppm)では、NO_x濃度が80ppmと高いにも拘らず、従来仕様触媒Aだけ、NO₂除去性能に優れる触媒Bだけ、あるいは触媒Aと触媒Bを組み合わせても出口NO_x濃度は0.6ppm以下となり、99%以上のNO_x除去率が得られた。

【0092】

これに対し、低負荷を想定した入口NO_x濃度25ppm(NO:5ppm、NO₂:2

5 p p m) では、出口 NO_x 濃度に差が見られ、触媒 A 単独、触媒 A (1/2) + 触媒 B (1/2)、触媒 B (1/4) + 触媒 A (3/4)、触媒 B (1/2) + 触媒 A (1/2)、触媒 B 単独の順で出口 NO_x 濃度が低くなっている。

【0093】

特に触媒 A と触媒 B の組み合わせ方によって出口 NO_x 濃度に大きな差が見られ、本発明の触媒 B (1/2) を前置した場合、出口 NO_x は 0.5 p p m で NO_x 除去率は 98% であったのに対し、触媒 A (1/2) を前置した場合、出口 NO_x は 7.2 p p m で NO_x 除去率は 71% と NO_x 除去率に顕著な差が見られた。

【0094】

また、本発明の触媒 B (1/2) を前置した場合と触媒 B 単独の場合では NO_x 除去率にほとんど差は見られなかった。

【0095】

上述した窒素酸化物の除去用触媒は、 NO_2 除去性能に優れる触媒 B と NO 除去性能に優れる従来仕様の触媒 A とを組み合わせ配置するものであり、以下のような利点を有する実用的な排ガス中の窒素酸化物除去方法となる。

【0096】

(1) 負荷変動で NO 濃度と NO_2 濃度が大きく変動する排ガスにおいて、全ての負荷に対して高い NO_x 除去性能を維持することが可能である。

(2) 既設の脱硝装置に充填されて、触媒性能低下もほとんど認められずに、順調に稼動しており、さらに継続使用が可能な場合には、既存の脱硝触媒を抜き出して、銅とクロムの複合酸化物を含浸担持して後に再充填することで、既存の脱硝触媒の再利用が可能となり、資源の有効利用とより経済的な脱硝方法となる。

【0097】

実施例 4

(複合発電設備)

図 2 に基づいて上述した窒素酸化物の除去用触媒を備えた複合発電設備を説明する。図 2 には本発明の一実施例に係る複合発電設備の概略構成を示してある。

【0098】

図に示すように、圧縮機 1 及びガスタービン 2 を有し発電機 3 が連結されたガスタービン設備 4 が備えられ、圧縮機 1 で圧縮された圧縮空気が燃焼器 5 に送られて燃料とともに燃焼される。燃焼器 5 からの燃焼ガスはガスタービン 2 に供給され、ガスタービン 2 は燃焼ガスの膨張によって駆動されて出力を得ることで発電を行う。ガスタービン 2 で仕事を終えた排気は、排熱回収ボイラ 6 で熱回収 (蒸気発生) ののち大気へ放出される。

【0099】

排熱回収ボイラ 6 には高温側加熱手段 11 及び低温側加熱手段 12 が備えられ、高温側加熱手段 11 と低温側加熱手段 12 の間の煙道には前述した窒素酸化物の除去用触媒 (脱硝触媒) 15 が備えられている。高温側加熱手段 11 で得られた蒸気は発電機 20 が連結された蒸気タービン 21 に送られ、蒸気タービン 21 は蒸気の膨張によって駆動されて出力を得ることで発電を行う。

【0100】

蒸気タービン 21 で仕事を終えた排気蒸気は復水器 25 で凝縮され、復水器 25 で凝縮された復水は給水ポンプ 26 により排熱回収ボイラ 6 の低温側加熱手段 12 に給水される。

【0101】

脱硝触媒 15 を排熱回収ボイラ 6 に備えた複合発電設備では、 NO_2 除去性能に優れる触媒 B と NO 除去性能に優れる従来仕様の触媒 A とを組み合わせ配置した脱硝触媒 15 が排ガス処理系に備えられているので、負荷変動で NO 濃度と NO_2 濃度が大きく変動する運転状況の排ガスであっても、全ての負荷に対して高い NO_x 除去性能を維持した複合発電設備とすることが可能である。また、既設の脱硝装置に充填することで、また、既存の脱硝触媒を抜き出して、銅とクロムの複合酸化物を含浸担持して後に再充填することで、既存の

脱硝触媒の再利用が可能となり、コストを抑えて資源の有効利用でより経済的な複合発電設備とすることが可能となる。

【産業上の利用可能性】

【0102】

本発明は、 NO_2 の割合が大きい排ガス、特に排ガス中の NO_2/NO 比率が1以上の条件であっても十分な脱硝性能、すなわち窒素酸化物の高い除去率を維持することができる窒素酸化物の除去用触媒、触媒成型品、及び排ガス処理方法とすることができる。

【0103】

また本発明は、従来の排ガス中の窒素酸化物除去方法の欠点を解消し、特に排ガス中の NO 濃度と NO_2 濃度変動に左右されることなく、常に高い NO_x 除去性能を維持することを可能にした窒素酸化物の除去用触媒、触媒成型品、及び排ガス処理方法とすることができる。

【0104】

また本発明は、窒素酸化物の高い除去率を維持することができる排ガス処理系を有する複合発電設備とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0105】

【図1】本発明の窒素酸化物除去方法の効果を示す出口 NO_x 濃度の経時変化を表すグラフである。

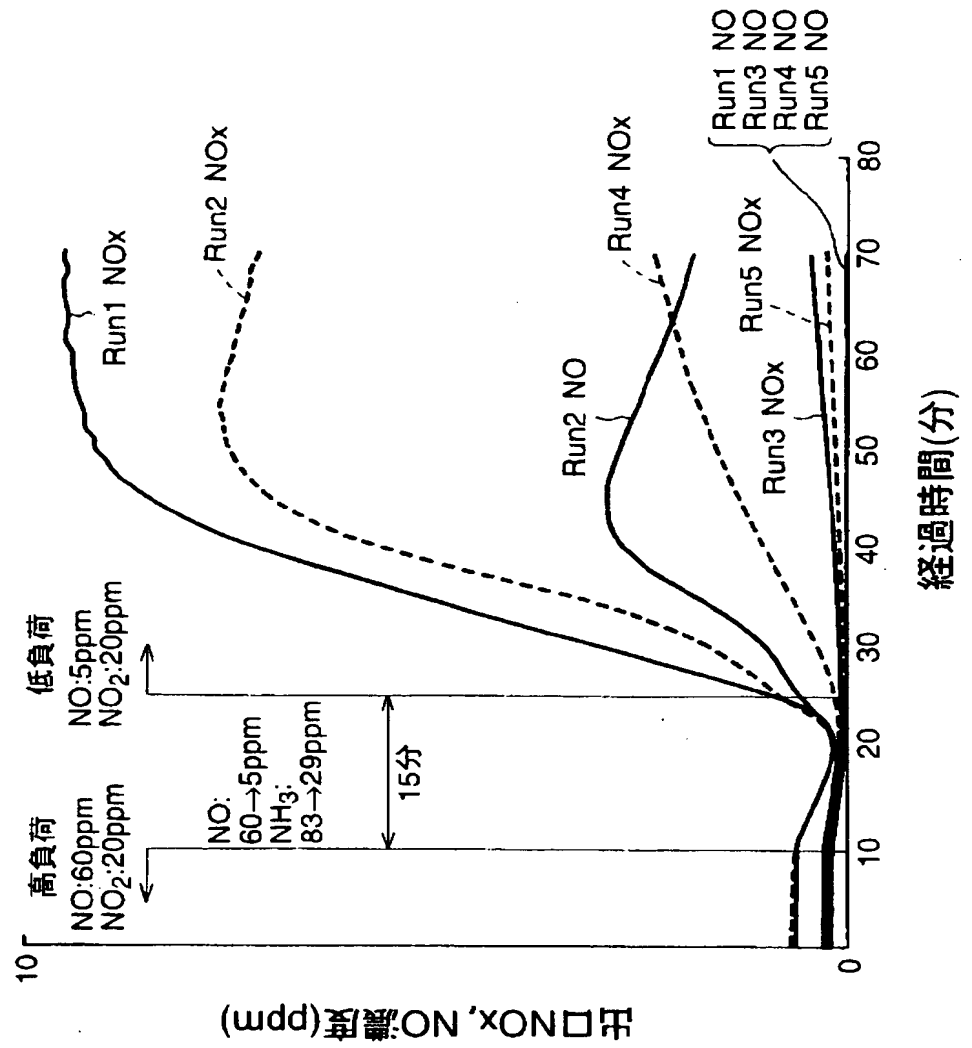
【図2】本発明の一実施例に係る複合発電設備の概略構成図である。

【符号の説明】

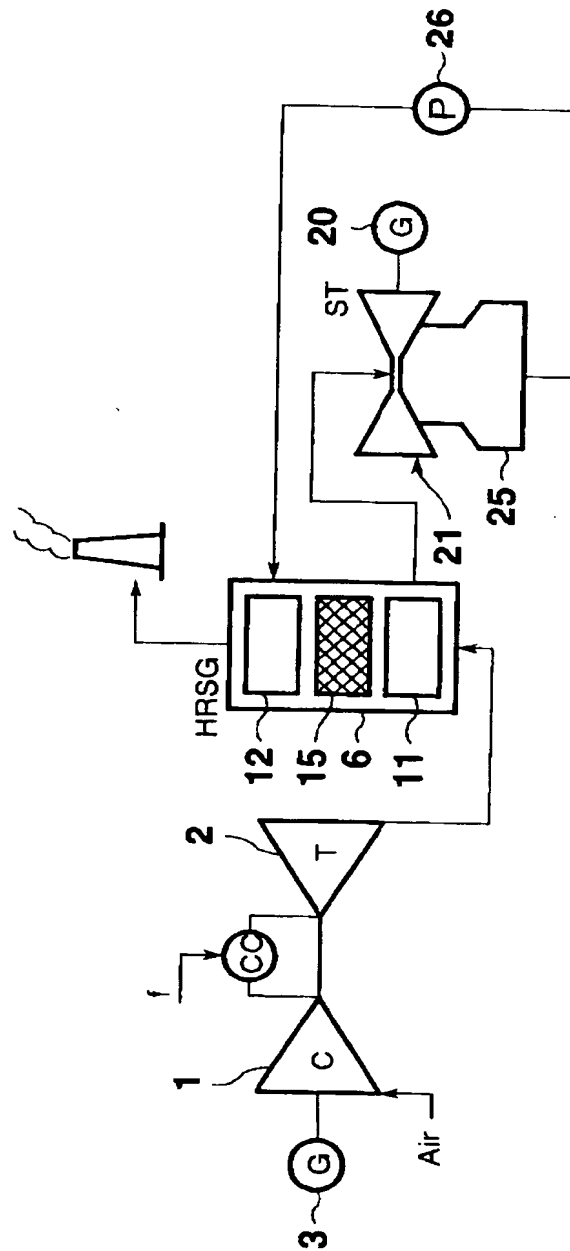
【0106】

- 1 圧縮機
- 2 ガスタービン
- 3 発電機
- 4 ガスタービン設備
- 5 燃焼器
- 6 灰熱回収ボイラ
- 11 高温側加熱手段
- 12 低温側加熱手段
- 15 窒素酸化物の除去用触媒(脱硝触媒)
- 20 発電機
- 21 蒸気タービン
- 25 復水器
- 26 給水ポンプ

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 NO_2 の割合が大きい排ガス、特に排ガス中の NO_2/NO 比率が 1 以上の条件であっても十分な脱硝性能、すなわち窒素酸化物の高い除去率を維持することができる窒素酸化物の除去用触媒、触媒成型品、及び排ガス処理方法を提供する。

【解決手段】 NO_2 の含有割合の高い窒素酸化物を含む排ガスを脱硝するための窒素酸化物の除去用触媒において、 NO_2 を NO に還元する成分として、銅酸化物、クロム酸化物、及び鉄酸化物のうちの少なくとも一種の酸化物を含み、 NO を N_2 に還元する成分として、チタン酸化物、タンゲステン酸化物、及びバナジウム酸化物を含むこととした。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 9 6 6 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 2 0 8]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 5 月 6 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号
氏 名	三菱重工業株式会社